

**Remarks**

This is in response to the Office Action mailed September 29, 2009. Inasmuch as the three-month shortened statutory period is originally set in the Office Action to expire on December 29, 2009, Applicants submit that this response is timely filed and no extension of time should be required.

Claims Under Consideration

Initially, Applicants note that the Office Action Summary indicates that the Action is in response to communications filed on April 12, 2006. However, so that the record is clear, Applicants respectfully note that a Submission of Corrected Listing of Claims was filed September 15, 2006, which corrected listing was intended to clarify which amendments should have been made to the claims. Applicants respectfully submit that the September 15, 2006 listing of claims should be referred to, so that the record is clear. Applicants respectfully request that the Office indicate in the next communication that the claims being referred to are those from September 15, 2006.

With this Response, claims 2, 8, 16, and 17 are amended to for clarity. Support for the amendments is found within the original claims.

Thus, with this Response, claims 1-20 remain pending and under consideration.

Formalities

Applicants thank the Examiner for acknowledging Applicants' claim for foreign priority and indicating that all copies of required documents have been received.

Applicants also thank the Examiner for consideration of the information provided in IDSs filed on September 15, 2006, and October 5 and November 9, 2007.

Claim Objections

The Office Action objects to claim 16 for misspelling "sebacic." This amendment addresses the objection by correcting the misspelling, and Applicants respectfully request its withdrawal.

Claim Rejections – 35 U.S.C. § 112, Second Paragraph

The Action rejects claims 8 and 17 under 35 U.S.C. § 112, second paragraph, as allegedly indefinite for including parenthetical information. This amendment addresses the rejection by deleting the parenthetical information, and Applicants respectfully request its withdrawal.

Claim Rejections – 35 U.S.C. § 103

The Office Action rejects claims 1-6, 8-15, and 17-20 as allegedly unpatentable over Noritaka et al. (JP 2000-159850) in view of Mori et al. (WO 2001/51561), and claims 1-20 over Noritaka et al. in view of Mitsuuchi et al. (U.S. Patent No. 5,212,222). The Action asserts that Noritaka et al. teaches the elements of the claims except for the use of a hydrazide compound. Regarding the claimed formaldehyde generation, the Office Action asserts that because Noritaka et al. manufactures the polymer with the same materials as set forth in the present specification, it would produce the same amount of formaldehyde. The Office Action submits that Mori et al. and Mitsuuchi et al. provide the missing hydrazide, which the Office asserts would be included for its ability to scavenge formaldehyde.

In response, Applicants respectfully submit that the present invention is nonobvious in view of the cited art, at least because the specific choice of Applicants' claimed polyacetal and claimed hydrazide are not suggested by the art. In this regard, Applicants note that the specifically claimed combination of polyacetal resin and hydrazide compound exhibits unexpected results in performance, particularly with respect to the amount of formaldehyde generated. In particular, Applicants submit that the amount of formaldehyde generated with the present invention is remarkably reduced as compared to what would have been expected based on prior art teachings. The following Table reproduces data from the specification in a manner that allows for easy comparison of the relevant information.

	Comp. Ex. 3	Comp. Ex. 4	Comp. Ex. 1	Ex. 2	Comp. Ex. 2	Ex. 10
Polyacetal Resin	a-3 (not claimed)		a-1 (claimed)		a-2 (claimed)	
Hydrazide	None	Included	None	Included	None	included
Emission amount of formaldehyde at 200°C (mg/kg)	8.2	1.8	3.5	0.12	4.2	0.23
Emission amount of formaldehyde at 200°C based on not using the hydrazide compound (%)	100	22	100	3.4	100	3.5
Emission amount of formaldehyde at 240°C (mg/kg)	26.5	6.2	13.2	0.32	20.3	0.65
Emission amount of formaldehyde at 240°C based on not using the hydrazide compound (%)	100	23	100	2.4	100	3.2

In the table above, polyacetal “a-3,” which is a polyacetal that does not meet the requirements of the present claims, the amount of formaldehyde produced (at 200°C) when hydrazides are not included in the composition is 8.2 mg/kg. (See Comparative Example 3 in the table above.) When hydrazide is added to this composition, the amount decreases to 1.8 mg/kg, which is 22% of 8.2 mg/kg. (Comparative Example 4 above.) Applicants note that a decrease to this extent is consistent with the disclosure of Nakagawa et al. (JP H10-298401, attached hereto along with a machine English translation thereof), which shows an amount of formaldehydes extracted from a resin composition without hydrazides of 450 ppm. (See comparative example 1 (7<sup>th</sup> row) in the table of Nakagawa et al.) When hydrazides are included (see example 1; first row of the table), the amount of formaldehydes is reduced to 110 ppm, which is 24% of 450 ppm. Applicants respectfully submit that Nakagawa et al. and Comparative Examples 3 and 4 of the specification represent what would be expected, based on the prior art.

In the table above, when polyacetal “a-2,” which is a polyacetal as presently claimed, is used, the amount of formaldehydes generated is 3.5 mg/kg. If a person skilled in the art were to include a hydrazide as the Office suggests, with an expectation of reducing formaldehyde formation, the skilled person would expect a reduction consistent with that shown above, i.e., about 22% of the formaldehyde produced when the hydrazide is included. However, as seen in the table above, when the hydrazide is included (Example 2 above) along with the claimed

polyacetal, the result is 0.12 mg/kg, which is only 3.4% of 3.5 mg/kg. This result is also observed in polyacetal a-2 above (Comparative Example 2 compared to Example 10), for which the inclusion of hydrazide produced only about 5.5% of the formaldehyde when hydrazide was not included. These results are observed both for emissions at 200°C and for 240°C.

Applicants also respectfully note that Nakagawa et al. adds 0.3 parts by weight of hydrazide to 100 parts by weight of polyacetal, whereas excellent results can be obtained with only 0.1 or 0.2 parts by weight of hydrazide in the present invention. Even in this lower amount, the addition of hydrazide results in a greater reduction of formaldehyde in the present invention than observed in Nakagawa et al.

Applicants respectfully submit that this result is a remarkable improvement over what would have been expected, based on what was known in the art.

Applicants note that the foregoing demonstrates how Applicants' specifically claimed polyacetal resins resulted in unexpectedly good results when used in combination with hydrazides. Additionally, as demonstrated in the following comparisons, when Applicants' specifically claimed polyacetal resins are used with a variety of formaldehyde scavengers, the hydrazides produced levels of formaldehyde that were unexpectedly lower than other formaldehyde scavengers. (In the following comparisons, the resin composition was prepared by the procedure according to Example 1 in the specification, except that 100 parts by weight of TENAC-C4520 was used as the polyacetal, and 0.1 parts by weight of the formaldehyde scavenger was used.)

Formaldehyde scavenger		Emission amount of formaldehyde at 240°C (mg/kg)
Hydrazide compound	Sebacic dehydrazide (b-1)	0.6
	Isophthalic dehydrazide (b-2)	0.8
Urea compound	Hydantoin	6.2
Triazine compound	Melamine	4.6

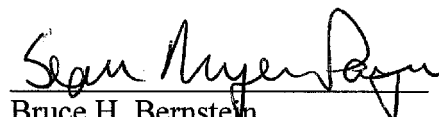
As can be seen from these results, the surprisingly good result is not obtained merely by using one of the polyacetals claimed, along with just any formaldehyde scavenger. When hydrazides are used as the formaldehyde scavenger in combination with the claimed polyacetals, the result is remarkably, and unexpectedly, good. These results could not have been anticipated by the prior art.

To be clear, Applicants respectfully note that the Office Action requires a considerable amount of selection to arrive at the presently claimed invention. Mori et al., for example, appears to disclose more than twenty specific formaldehyde scavengers, only two of which are hydrazides. Hydantoin, tested above, is included in Mori et al.'s list. Similarly, Mitsuuchi et al. discloses a number of melamines in addition to hydrazides, but appears to make no preference for one over the other. However, as demonstrated above, remarkably different results are achieved depending on the specific choices.

In view of the foregoing remarks, Applicants respectfully submit that the presently claimed invention is not obvious over Noritaka et al. in view of either Mori et al. or Mitsuuchi et al. Applicants respectfully submit that when the showing of unexpected results is considered, the Patent Office should conclude that the claimed invention is nonobvious.

Should there be any questions or comments, Applicants invite the Examiner to contact the undersigned at the below-listed telephone number.

Respectfully submitted,  
Sumio KOMATSU et al.

  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027 42,920

Attachments: Nakagawa et al. (JP H10-298401,  
and a machine English translation thereof)

December 18, 2009  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298401

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

C 0 8 K 5/25

C 0 8 K 5/25

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-124794

(22) 出願日

平成9年(1997)4月28日

(71) 出願人

000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者

中川 正男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者

上野 義之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 オキシメチレン (共) 重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性に優れたオキシメチレン (共) 重合体組成物を提供する。

【解決手段】 オキシメチレン (共) 重合体に、ヒドロ  
ジド化合物を必須成分として含有させてなるオキシメチ  
レン (共) 重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレン（共）重合体（A）に、ヒドラジド化合物（B）を必須成分として含有させてなるオキシメチレン（共）重合体組成物。

【請求項2】 ヒドラジド化合物（B）が、1種以上の炭素数4～12の脂肪族ジヒドラジドである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 （A）と（B）の合計質量に基づいて、（B）の含量が0.01～5質量%である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 （A）がホルムアルデヒドの環状オリゴマーと炭素数2～6の環状エーテルおよび／または環状アセタールとの共重合体である請求項1～3のいずれか記載の組成物。

【請求項5】 ヒドラジド化合物（B）の存在下、オキシメチレン（共）重合体（A）が加熱溶融状態で成形されてなる（A）の成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱安定性に優れたオキシメチレン（共）重合体組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、オキシメチレン（共）重合体の熱安定化剤としてシアノグアニジン、シアノ-3-メチルグアニジン、ジシアンジアミド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6,6などの単独もしくは共重合体、またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物を必須成分とするもの；などが知られている（例えば特開昭63-112650号公報、特開昭63-63741号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】オキシメチレン（共）重合体は、末端基からの解重合が起きやすく、高温における熱分解による質量減量、および着色が大きいため、安定化のための末端基処理を行っている。さらに熱安定性を高めるため、末端基処理をしたオキシメチレン（共）重合体に、上記の含窒素化合物系耐熱向上剤を含有させることが知られているが、まだ不満足である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決する重合体組成物について、鋭意検討した結果、特定の含窒素化合物を含有するオキシメチレン（共）重合体は、高温においても質量減量が少なく、着色が少ないことを見だし本発明に到達した。すなわち本発明

は、オキシメチレン（共）重合体（A）に、ヒドラジド化合物（B）を必須成分として含有させてなるオキシメチレン（共）重合体組成物、並びに、該（B）の存在下、該（A）が加熱溶融状態で成形されてなる（A）の成形体である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキシメチレン（共）重合体（A）としては、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーであるトリオキサソもしくはテトラオキサソのいずれか1種以上と、必要により、これらと共重合可能な、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソランなどの、炭素数2～6の環状エーテルおよび／または環状アセタールとを、重合触媒の存在下重合させて得られる、オキシメチレン単独重合体またはオキシメチレン共重合体であって、オキシアルキレン単位の合計量に対するオキシメチレン単位の含量が、通常80モル%以上、好ましくは90モル%以上のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、上記の炭素数2～6の環状エーテルおよび／または環状アセタールとの共重合体であり、特に好ましいものは、式- $\text{OCH}_2$ -の反復単位90～99モル%と、エチレンオキシドから誘導される式- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -の単量体単位1～10モル%を含有する、トリオキサソ-エチレンオキシド共重合体である。その共重合体は耐熱性に優れている。

【0006】上記のオキシメチレン（共）重合体（A）は、公知の方法で得られる。例えば、トリオキサソとエチレンオキシド、ジオキサソランなどの環状エーテルまたは環状アセタールとを混合し、トリオキサソに対し0.01～0.1モル%の三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体、三ふっ化ほう素メタノール錯体などの三ふっ化ほう素配位化合物を加えて、溶剤の存在下、または不存在下で重合される。反応温度は、通常50～90℃、反応時間10分～5時間である。溶剤はシクロヘキサン、トルエン、ベンゼンなどの溶剤が適当である。重合反応は、通常、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン；ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）オキサレートなどの特開昭60-90250号公報または特開昭63-63741号公報記載のヒンダードアミン類；トリフェニルホスフィン、ジエチルブチルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリトリルなどの三価の有機リン化合物；を添加することによって停止される。重合後の末端は、分解し易いヒドロキシル基を有するため、通常種々の末端安定化処理が行われる。例えば、重合体の末端ヒドロキシル基を、無水酢酸、イソシアナート化合物などの反応性化合物で末端変性する方法、および加水分解により安定にする方法が知られている。しかし上記の三価の有機リン化合物を停止剤として添加すると、末端安定化処

理工程が不要で好ましい。

【0007】本発明に用いるオキシメチレン(共)重合体(A)の数平均分子量は、得られる成形体の有用性から、好ましくは5,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000である。

【0008】本発明におけるヒドラジド化合物(B)としては、炭素数1~20の、脂肪族または芳香族の、モノカルボン酸、ジカルボン酸またはオキシカルボン酸から誘導されるヒドラジド化合物が挙げられる。具体例としては、カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、ドデカン酸ヒドラジド、テトラデカン酸ヒドラジド、ヘキサデカン酸ヒドラジド、オクタデカン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジドなどの脂肪族または芳香族モノヒドラジド；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族または芳香族ジヒドラジド；が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、熱安定化効果の大きさから、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドなどの、炭素数4~12の脂肪族ジヒドラジドである。(B)を添加することにより、(A)の高温時の耐着色性の低下が少なく、質量の減少が少なくなる。

【0009】本発明のオキシメチレン(共)重合体組成物における上記(B)の含量は、(A)と(B)の合計質量に基づいて、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.02~2質量%、特に好ましくは0.02~1質量%である。(B)の含量が0.01質量%未満では、高温下での質量の減少が大きく、5質量%を超えると、オキシメチレン(共)重合体の着色が大きくなる。

【0010】本発明の(共)重合体組成物は、例えば、上記の公知の方法で得られたオキシメチレン共重合体(A)の所定量を、ヒドラジド化合物(B)と、必要により他の添加剤(C)〔他の公知の耐熱向上剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤などのその他の安定化剤；シリカ、ワックス、脂肪酸エステルなどの滑剤；ガラス繊維、タルク、マイカなどの無機充填剤；顔料；防カビ剤；など〕とともに、ロール型、バンバリー型、ヘンシェル型などの混合機あるいは押し出し機で、混合もしくは混練するといった通常の方法で均一混合することによって得ることができる。これらの方法のうち、好ましくは、

(B)と他の添加剤(C)とを予備混合し、この予備混合物を押し出し機の供給スロートでオキシメチレン

(共)重合体(A)に導入する方法である。上記の他の添加剤(C)は、本発明の組成物の全質量の5質量%ま

での範囲で配合することができる。

【0011】上記の他の公知の耐熱向上剤の具体例としては、シアノグアニジン、シアノ-3-メチルグアニジン、ジシアンジアミド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6,6などの単独もしくは共重合体、またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物；が挙げられ、特開昭62-190248号公報、特開昭63-112650号公報および特開昭63-63741号公報などで開示されている。(B)とこれらの公知の含窒素化合物系耐熱向上剤(C1)を併用する場合の配合量は、耐熱向上効果から、(A)、(B)および(C1)の合計質量に基づく、(B)および(C1)の含量が、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.02~2質量%である。また、公知の耐熱向上剤としては、(C1)以外に、炭素数2~9の脂肪族モノ、ジ、トリカルボン酸、炭素数7~9の芳香脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、水酸化物、塩酸、硫酸などの無機酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩も挙げられる。

【0012】上記酸化防止剤の例としては、ジ-β-ナフトール、n-ブチル-p-アミノフェノール、イソブチル-p-アミノフェノール、フェニルサリシレート、p-ヒドロキシジフェニルなどのフェノール類、2,2-メチレンビス(4-メチル-t-ブチルフェノール)、ヘキサメチレングリコールビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメートなどの特開昭60-11550号公報、特開昭60-902500号公報記載の立体障害性フェノール類が挙げられる。

【0013】本発明の組成物は、機械的に細断して、粒状、チップ、フレークもしくは粉状とした後、加熱熔融状態で、例えば射出成形もしくは押し出し成形、プレス成形、注型、圧縮成型、ブロー成形、インフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ加工などの通常の成型機を用いて所望の形状に成形される。本発明の組成物は熱安定性が良好であるので、加熱熔融時にも、質量の減少が少なく、着色が少ない。また、(B)を(A)の加熱熔融時に(A)に添加する方法でも、同様に改善された熱安定性を得ることができる。

【0014】得られた成形体は、電子・電気部品、自動車部品、機件部品、建材・配管部品、車両・船舶材料、容器、日用品などの用途に使用される。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する



が、本発明はこれに限定されるものではない。以下%は質量%である。部は質量部である。

#### 【0016】実施例1

2枚の攪拌羽根を有するニーダーにトリオキサン900部(100モル)を仕込み、60℃に加熱し融解した。エチレンオキシド220部(5モル)、および三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体(含有量25%)8.5部を加えて、攪拌下に30分間重合を行った。粗オキシメチレン共重合体9000部を得た。この粗オキシメチレン共重合体1000部に、トリフェニルホスフィン0.8部を添加し、均一混合した。これにアジピン酸ジヒドラジド3部、2,2'-メチレンビス(4-メチル- $\alpha$ -ブチルフェノール)5部、水酸化カルシウム1部を加え、ラボプラストミルにて、窒素雰囲気下、190℃にて30分間混練し、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

#### 【0017】実施例2~6

実施例1のアジピン酸ジヒドラジドの代わりに、セバシ\*

\*ン酸ジヒドラジド(実施例2)、ドデカンジオヒドラジド(実施例3)、イソフタル酸ジヒドラジド(実施例4)、プロピオン酸ヒドラジド(実施例5)、ドデカン酸ヒドラジド(実施例6)を添加して同様な操作を行い、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

#### 【0018】比較例1~4

実施例1のアジピン酸ジヒドラジドの代わりに、無添加(比較例1)およびシアノグアニジン(比較例2)、ベンゾグアニジン(比較例3)、ダイマー酸-ヘキサメチレンジアミンから誘導されたポリアミド(比較例4)を各々添加し、同様に均一混練して、オキシメチレン共重合体組成物を得た。

#### 【0019】試験例1

実施例1~6および比較例1~4のオキシメチレン共重合体組成物を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0020】

#### 【表1】

	MFI	質量減少率	着色防止性	抽出ホルムアルデヒド量	
				ppm	
				加熱前	加熱後
実施例1	8.3	1.2	70	110	560
実施例2	8.4	1.1	72	120	650
実施例3	8.4	1.3	71	110	680
実施例4	8.8	1.6	67	130	780
実施例5	8.9	1.6	68	130	720
実施例6	8.9	1.7	68	140	730
比較例1	18.5	12.1	58	450	2350
比較例2	10.2	3.2	60	280	1720
比較例3	9.9	3.1	61	270	1650
比較例4	11.2	2.9	61	230	1680

【0021】メルト・フロー・インデックス(MFI)：押し出しプラストメータにより測定した。測定条件は、温度190℃、荷重2160gで10分あたりの流量で示す。小さい数値程分解が少ないことを示す。

質量減少率：230℃のオープン中で試料を加熱し、その60分後の質量減少率を測定した。小さい数値程優

れる。

着色防止性：230℃×60分間オープン中で加熱し、ハンター白色度を測定した。大きい数値程優れる。

抽出ホルムアルデヒド量：温度230℃のオープンで60分加熱する前と後のオキシメチレン共重合体組成物の試料100gを100mlの蒸留水に加え、60分間沸騰温度で還流加熱する。抽出溶液を0.1N水酸化カ

リウム溶液で中和し、最終pHを記録する。中和した溶液に1N亜硫酸ナトリウム溶液50mlを添加し、次いで前に記録した最初のpHに戻るまで0.1N硫酸で滴定する。抽出ホルマリン量の値は、次式により算出される。小さい数値程優れる。

$$\text{ホルムアルデヒド量 (ppm)} = (T \times N \times 3000) / W$$

式中、T=硫酸滴定量 (ml)

N=硫酸の規定濃度

W=試料質量 (g)

【0022】

【発明の効果】本発明のオキシメチレン（共）重合体組成物は、高温における質量の減少が少なく、着色が少ない。抽出されるホルムアルデヒドが少なく、熱によって分解し難い重合体組成になっている。上記効果を有することから、その成形体は、優れた疲労強さ、摩耗特性、寸法安定性を発揮し、金属部品代替の成形体として、電子・電気部品、自動車部品などの用途に有用である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298401

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C08L 59/00

C08K 5/25

(21)Application number : 09-124794

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : NAKAGAWA MASAO  
UENO YOSHIYUKI

## (54) OXYMETHYLENE (CO)POLYMER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give a molding having reduced loss of weight at high temperatures, coloration and the elution of formaldehyde and being excellent in fatigue resistance, abrasion properties and dimensional stability by using an oxymethylene (co)polymer and a hydrazide compound as the essential components.

SOLUTION: This composition comprises an oxymethylene (co)polymer being desirably a copolymer of a cyclic oligomer of formaldehyde with a 2-6 C cyclic ether and/or a cyclic acetal, more desirably a trioxane/ethylene oxide copolymer comprising 90-99 mol.% recurring units of the formula:  $-OCH_2-$  and 1-10 mol.% monomer units of the formula:  $-OCH_2CH_2-$  and derived from ethylene oxide and 0.01-5 mass %, based on the total of both, hydrazide compound (e.g. adipic acid dihydrazide) being desirably at least one 4-12 C aliphatic dihydrazide.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this. % is [ following ] mass %. A part is a mass part.

[0016] 9000 copies (100 mol) of trioxanes were taught to the kneader who has an impeller of 12 examples, and it heated and dissolved in 60 \*\*. 220 copies (5 mol) of ethylene oxide and 8.5 copies of trifluoride boron diethylether complexes (25% of content) were added, and the polymerization was performed for 30 minutes under churning. 9000 copies of rough oxymethylene copolymers were obtained. this, and 0.8 copy of triphenyl phosphine was added and mixed homogenously to 1000 copies of methylene copolymers. [ rough ] Three copies of adipic acid dihydrazide, five copies of 2,2'-methylene-screws (4-methyl-t-butylphenol), and one copy of calcium hydroxide were added to this, with the lab PURASUTO mill, it kneaded for 30 minutes at 190 \*\* under a nitrogen atmosphere, and the oxymethylene copolymer constituent of this invention was obtained.

[0017] Instead of the adipic acid dihydrazide of two to example 6 Example 1, sebacic acid dihydrazide (example 2), Dodecane JIOHIDORAJIDO (example 3), isophthalic acid dihydrazide (example 4), propionic acid hydrazide (example 5), and dodecanoic acid hydrazide (example 6) were added, same operation was performed, and the oxymethylene copolymer constituent of this invention was obtained.

[0018] Instead of the adipic acid dihydrazide of one to comparative example 4 Example 1, additive-free (comparative example 1) and cyanoguanidine (comparative example 2), The polyamide (comparative example 4) derived from benzoguanamine (comparative example 3) and dimer acid-hexamethylenediamine was added respectively, uniform kneading was carried out similarly, and the oxymethylene copolymer constituent was obtained.

[0019] The following method estimated the oxymethylene copolymer constituent of example of examination 1 Examples 1-6, and the comparative examples 1-4. The result is shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

	MFI	質量減少率 %	着色防止性	抽出ホルムアルデヒド量 ppm	
				加熱前	加熱後
実施例1	8.3	1.2	70	110	660
実施例2	8.4	1.1	72	120	650
実施例3	8.4	1.3	71	110	680
実施例4	8.8	1.6	67	130	780
実施例5	8.9	1.6	68	130	720
実施例6	8.9	1.7	68	140	730
比較例1	18.5	12.1	58	450	2350
比較例2	10.2	3.2	60	280	1720
比較例3	9.9	3.1	61	270	1650
比較例4	11.2	2.9	61	230	1680

[0021] Melt flow index (MFI) : It measured with the extrusion plastometer. A measuring condition is temperature. 190 \*\*, load The flow per 10 minutes shows at 2160 g. It is shown that a smaller numerical value has less decomposition.

Mass percentage reduction: The sample was heated in 230 \*\* oven and the mass percentage reduction 60 minutes after the was measured. A smaller numerical value is excellent.

Color protection nature: It heated in oven for 230 \*\*x 60 minutes, and the brightness by Hunter was measured. A larger numerical value is excellent.

The amount of extraction formaldehyde: 100 g of samples of the oxymethylene copolymer constituent of the back before heating in oven with a temperature of 230 \*\* for 60 minutes are added to 100 ml of distilled water, and flowing-back heating is carried out by boiling temperature for 60 minutes. 0.1N potassium hydroxide solution neutralizes an extracted solution, and the last pH is recorded. 50 ml of 1N sodium sulfite solutions are added in the neutralized solution, and it titrates with 0.1N sulfuric acid until it returns to the first pH subsequently to before recorded. The value of the amount of extraction formalin is computed by a following formula. A smaller numerical value is excellent.

The amount (ppm) of formaldehyde = (TxNx30000) the inside of a /W type, T= sulfuric acid titration value (ml)

Normal concentration W= sample mass of N= sulfuric acid (g)

[Translation done.]